

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-287953

(43)公開日 平成8年(1996)11月1日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/40			H 0 1 M 10/40	Z
4/02			4/02	B
6/16			6/16	D
10/04			10/04	W
10/38			10/38	
審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)				

(21)出願番号 特願平7-91190

(22)出願日 平成7年(1995)4月17日

(71)出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72)発明者 谷口 雅英

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 佐久間 勇

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(72)発明者 橋阪 和彦

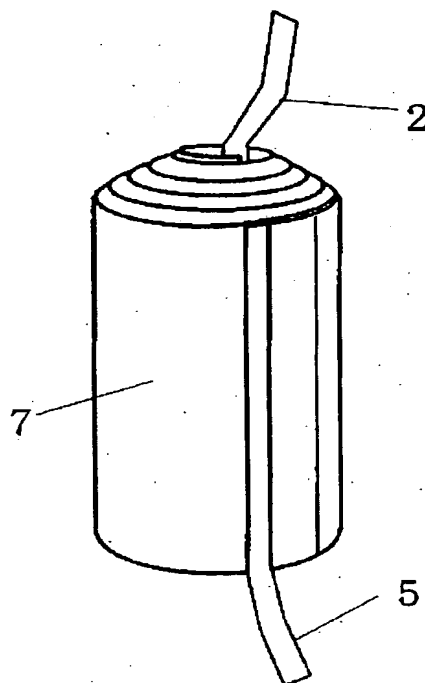
滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 電 池

(57)【要約】

【構成】正極シート、負極シートの間にセパレータを挟みながら巻回してなる電極体を収納した電池において、該正極シート、負極シートそれぞれの巻きはじめの幅が巻き終わりの幅と異なることを特徴とする電池。

【効果】本発明により、電極の充填率が高く、電池の体積エネルギー密度が高い二次電池を提供することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極シート、負極シートの間にセパレータを挟みながら巻回してなる電極体を収納した電池において、該正極シート、負極シートそれぞれの巻きはじめの幅が巻き終わりの幅と異なることを特徴とする電池。

【請求項2】該正極シート、負極シートの形状が、巻きはじめから巻き終わりにかけて段階的もしくは連続的に、幅が狭くなっていることを特徴とする請求項1記載の電池。

【請求項3】該電極体の一方の端面が、平面であることを特徴とする請求項1または2記載の電池。

【請求項4】該電極体を構成する正極シート、負極シートの巻き終わりの幅Aと巻きはじめの幅B、電池缶内部空間におけるネッキング高さC、キャップ高さDにおいて、 $0.95 \leq AD/BC \leq 0.99$ の関係を満たすことを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の電池。

【請求項5】該電池に、リチウム塩を電解質とする電解液が用いられることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の電池。

【請求項6】該正極が、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な少なくとも1種類の遷移金属化合物を含有することを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の電池。

【請求項7】該負極が、リチウムイオンを吸蔵および放出可能な少なくとも1種類の炭素材料を含有することを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の電池。

【請求項8】該炭素材料が、炭素繊維であることを特徴とする請求項7記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、正極、負極、セパレータをスパイラル状に巻いた電極体を用いた電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】近年、ビデオカメラ、携帯電話、ノート型パソコン等のポータブル機器の普及に伴い、小型かつ軽量で高容量の二次電池に対する需要が高まりつつある。現在使用されている二次電池の多くはアルカリ電解液を用いたニッケル-カドミウム電池であるが、平均電池電圧が1.2Vと低いため、エネルギー密度を高くすることは困難である。そのため、負極に最も卑な金属であるリチウム金属を使用して、高エネルギー二次電池の研究が行われてきた。

【0003】ところが、リチウム金属を負極に使用する二次電池では充放電の繰返しによってリチウムが樹脂状(デンドライト)に成長し、短絡を起こして発火する危険性がある。また、活性の高い金属リチウムを使用するため、本質的に危険性が高く、民生用として使用するには問題が多い。近年、このような安全性の問題を解決し、かつリチウム電極特有の高エネルギーが可能なるもの

として、各種炭素質材料を用いたリチウムイオン二次電池が考案されている。この方法では、充電時、炭素質材料にリチウムイオンが吸蔵(ドーピング)され、金属リチウムと同電位になり金属リチウムの代わりに負極に使用することができることを利用したものである。また、放電時にはドーピングされたリチウムイオンが負極から放出(脱ドーピング)されて元の炭素質材料に戻る。このような、リチウムイオンがドーピングされた炭素質材料を負極として用いた場合には、デンドライト生成の問題も小さく、また金属リチウムが存在しないため、安全性にも優れているという問題があり、現在、活発に研究が行われている。

【0004】上記の炭素質材料へのリチウムイオンのドーピングを利用した電極を利用した二次電池としては、特開昭57-208079号、特開昭58-93176号、特開昭58-192266号、特開昭62-90863号、特開昭62-122066号、特開平2-66856号等が公知である。これら、リチウムイオン二次電池の一般的形状としては、乾電池と同じ円筒形状である。

【0005】例えば、図5、6に示すような長方形の正極体、負極体をセパレータによって直接接触しないように挟み、例えば、図7に示すようなスパイラル状に巻き込んだ後、図8に示すような円筒形の電池缶9へ装填し、ネッキングを行うことによって電極体を固定し、例えば、図9のような断面の電池となる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、スパイラル状の電極体を用いる場合、図9に例示するように、ネッキング部8から、蓋体11までの間の空間によって体積的なロスが生じるため、電極体の電池缶への充填率が低下してしまい、体積エネルギー密度が低下していた。

【0007】本発明の目的は、電極体の電池缶への充填率を向上させ、より、体積エネルギー密度の高い電池を製造することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極シート、負極シートの間にセパレータを挟みながら巻回してなる電極体を収納した電池において、該正極シート、負極シートそれぞれの巻きはじめの幅が巻き終わりの幅と異なることを特徴とする電池により達成される。

【0009】すなわち、巻回してなる電極体の形状を単なる円筒形ではなく、例えば、図2、3に示すような形状のシートをスパイラル状に巻回し、図1の様な形状にすることにより、電池缶に装填した場合、図4に示すようにネッキング8の位置で、電極体7を固定することができ、かつ、ネッキング部から封口部までのスペースを減少させることができる。

【0010】ここで用いられる、電極体の形状としては、電池缶の中で位置が固定されるようになっていれば

よく、図1、2、3に示した例以外に、図10、11、12に示すように段階状のシートを巻回したものでも用いることができる。

【0011】ただし、以上の図で例示したネッキング、封口の場合、電極体の封口反対側は平面となっていることが望ましい。また、図13、14、15に示すように、封口側では、ネッキング部からキャップ部までの空間を補う目的から、シート物の巻き終わり幅Aが巻きはじめ幅Bに対して、短くなっており、その程度が $0.95 \leq AD/BC \leq 0.99$ になっていることが好ましい。この範囲において、電極体からキャップへのリードを収納するスペースを確保しつつ空間を減少させることが可能となる。

【0012】ところで、本発明に用いられる電池は、スパイラル状に巻回された電極体を使用する電池であれば特に制限はないが、高エネルギー密度を要求する携帯用機器搭載用の電池としては、負極活物質として炭素質材料を用い、さらにアルカリ金属を用いて、炭素質材料へのカチオンあるいはアニオンのドーピングを利用した二次電池が効果的である。これらの電池の場合、すなわち、アルカリ金属塩を含む非水電解液二次電池として、本発明の電池を用いる場合には、アルカリ金属やカチオンがドーブされる炭素質材料を負極に、アニオンがドーブされる材料を正極に用いることとなる。

【0013】本発明において正極材としては、炭素質材料として、炭素繊維、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボンなど、また、炭素質材料以外の材料として、アルカリ金属を含む遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンなどの無機化合物あるいはその金属酸化物など、また、有機高分子化合物など、正極材として通常用いられるものであれば特に限定することなく用いることができる。有機高分子としては、ポリアセチレン、ポリパラフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェンなどの共役系高分子、ジスルフィド結合を有する架橋高分子、塩化チオニルなどが用いられる。

【0014】金属あるいは金属酸化物などの無機化合物を正極に用いた場合、カチオンのドーブと脱ドーブを利用して充放電反応が生じる。また、有機高分子化合物を用いた場合には、アニオンのドーブと脱ドーブにより充放電反応が生じる。このように、物質により様々な充放電反応様式を採るものであり、必要とされる電池の正極特性に応じて適宜選択されるものである。上記の中で、リチウム塩を含む非水電解液を用いた二次電池の場合には、コバルト、ニッケル、マンガン、モリブデン、バナジウム、クロム、鉄、銅、チタンなどの遷移金属酸化物や遷移金属カルコゲンが好ましく用いられる。特に、 $LiCoO_2$ 、 $LiNiO_2$  は、電圧が高く、エネルギー密度も大きいために、最も好ましく使用される。

【0015】負極材としても、特に限定されることがなく、通常用いられる負極材であれば用いることができ

る。例えば、炭素繊維、人造あるいは天然の黒鉛粉末、フッ化カーボンなどの炭素質材料、また、金属あるいは金属酸化物などの無機化合物や有機高分子化合物などを用いることができる。ここで用いられる炭素繊維としては、特に限定されるものではないが、一般に有機物を焼成したものが用いられる。具体的には、ポリアクリロニトリル(PAN) から得られるPAN系炭素繊維、石炭もしくは石油などのピッチから得られるピッチ系炭素繊維、セルロースから得られるセルロース系炭素繊維、低分子量有機物の気体から得られる気相成長炭素繊維などが挙げられるが、そのほかに、ポリビニルアルコール、リグニン、ポリ塩化ビニル、ポリアミド、ポリイミド、フェノール樹脂、フルフリルアルコールなどを焼成して得られる炭素繊維も好適に用いられる。これらの炭素繊維の中で、炭素繊維が用いられる電極および電池の特性に応じて、その特性を満たす炭素繊維が適宜選択されて用いられる。

【0016】上記炭素繊維の中で、アルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池の負極に使用する場合には、PAN系炭素繊維、ピッチ系炭素繊維が好ましい。特に、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのドーピングが良好であるという点で、PAN系炭素繊維が好ましく用いられる。ところで、炭素繊維を電極にする際には、どのような形態をとっても構わないが、一軸方向に配置したり、もしくは布帛状やフェルト状の構造体にするなどが、好ましい形態となる。布帛状あるいはフェルト状などの構造体としては、織物、編物、組物、レース、網、フェルト、紙、不織布、マットなどが挙げられるが、炭素繊維の性質や電極特性などの点から、織物やフェルトなどが好ましい。また、一軸方向に配置する場合には、銅箔などの金属集電体上に炭素繊維を引き描え、接着剤となる樹脂を溶解した溶液を塗布して集電体に接着させる方法などが用いられる。さらに、配置方向も、円筒型電池の場合に巻き込み方向に対して垂直となる配置する方法が、剥離等がなく、好ましい。炭素繊維の直径は、それぞれの形態を採り易いように決められるべきであるが、好ましくは $1 \sim 1000 \mu m$ の直径の炭素繊維が用いられ、 $1 \sim 20 \mu m$ がさらに好ましい。また、異なった直径の炭素繊維を数種類用いることも好ましいものである。

【0017】本発明の電池は、一次電池、二次電池など、どのような電池に利用されるかは特に限定されるものではない。特に好ましい二次電池としては、過塩素酸リチウム、碲フッ化リチウム、6フッ化リン・リチウムのようにアルカリ金属塩を含む非水電解液を用いた二次電池を挙げることができる。

【0018】上記の電池の電解液としては、特に限定されることがなく従来の電解液が用いられ、例えば酸あるいはアルカリ水溶液、または非水溶媒などが挙げられる。この中で、上述のアルカリ金属塩を含む非水電解液から

なる二次電池の電解液としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、N-メチルピロリドン、アセトニトリル、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルフォキシド、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、ギ酸メチル、スルホラン、オキサゾリドン、塩化チオニル、1,2-ジメトキシエタン、ジエチレンカーボネートや、これらの誘導体や混合物などが好ましく用いられる。電解液に含まれる電解質としては、アルカリ金属、特にリチウムのハロゲン化物、過塩素酸塩、チオシアン塩、ホウフッ化塩、リンフッ化塩、砒素フッ化塩、アルミニウムフッ化塩、トリフルオロメチル硫酸塩などが好ましく用いられる。

【0019】

【実施例】以下実施例をもつて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれにより限定されるものではない。

【0020】実施例1

正極活物質に $\text{LiCoO}_2$ 、結着剤としてPVDF(呉羽化学株式会社製)、導電材として人造黒鉛SP-20(日本黒鉛工業株式会社製)、集電体としてアルミニウム箔(厚さ $20\mu\text{m}$ )を用いて、正極を作製した(巻きはじめ幅40mm、巻き終わり幅37mm、図2)。負極活物質としてPAN 繊維“トレカ”T300(東レ株式会社製)、結着剤に正極と同じPVDFを用いて、集電体としての銅箔(厚さ $10\mu\text{m}$ )に一軸方向に張り付けた負極(巻きはじめ幅42mm、巻き終わり幅39mm、図3)を作製した。これらの極板を、多孔質ポリプロピレンフィルム(“セルガード”#2500、ダイセル化学株式会社製)のセパレータを介して重ね合わせ、巻回することによって円筒状の電極体を得た。この電極体を内容積5ccの電池缶に装填し、電解液として1M硼弗化リチウムを含有するジメチルカーボネートを用いた電池を作製した。この電池を、充電電流400mA、定電圧値4.2V、充電時間4時間で定電流低電圧充電し、放電電流600mA、放電電流600mA、放電終止電圧3Vで容量試験を行ったところ、電池容量は355mAhであった。

【0021】実施例2

正極、負極の形状が図10,11に示すような巻き終わりから100mmだけ幅が狭いような段階状である他は、実施例1と同様にして、電池を作製し、実施例1と同条件で容量試験を行ったところ、電池容量は362mAhであった。

【0022】比較例1

正極が幅37mm均一、負極が幅39mm均一である他は実施例1と同様にして、電池を作製し、実施例1と同条件で容量試験を行ったところ、電池容量は332mAhであった。

【0023】

【発明の効果】本発明により、電極の充填率が高く、電池の体積エネルギー密度が高い二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る電極体の概略図である。

10 【図2】本発明に係る正極シートの概略図である。

【図3】本発明に係る負極シートの概略図である。

【図4】本発明に係るスパイラル電極体を用いた電池の側断面図である。

【図5】従来の正極シートの概略図である。

【図6】従来の負極シートの概略図である。

【図7】従来のスパイラル状電極体の概略図である。

【図8】従来のスパイラル状電極体を装填し、ネッキングした状態の側断面図である。

【図9】従来のスパイラル状電極体を用いた電池の側断面図である。

【図10】本発明に係る正極シートの概略図である。

【図11】本発明に係る負極シートの概略図である。

【図12】本発明に係るスパイラル状電極体の概略図である。

【図13】本発明に係る正極シートの概略図である。

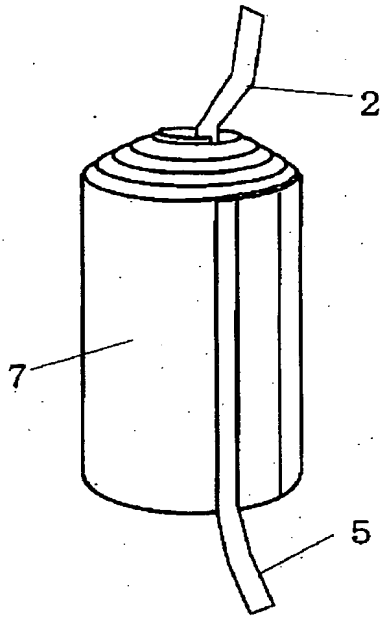
【図14】本発明に係る負極シートの概略図である。

【図15】本発明に係るスパイラル電極体を用いた電池の側断面図である。

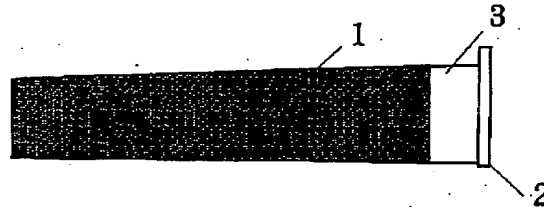
【符号の説明】

- 1: 正極活物質
- 2: 正極リード
- 3: 正極集電体
- 4: 負極活物質
- 5: 負極リード
- 6: 負極集電体
- 7: スパイラル状電極体
- 8: ネッキング部
- 9: 電池缶
- 10: 接合部
- 11: 蓋体
- 12: 封口部
- 13: 電解液

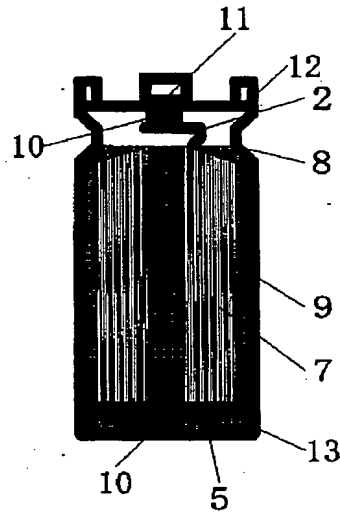
【図1】



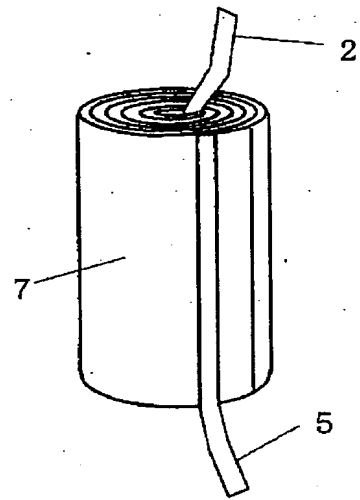
【図2】



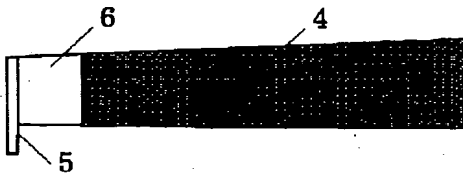
【図4】



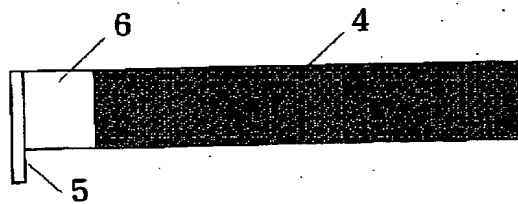
【図7】



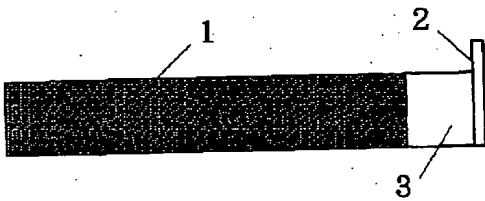
【図3】



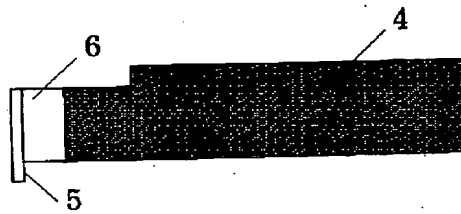
【図6】



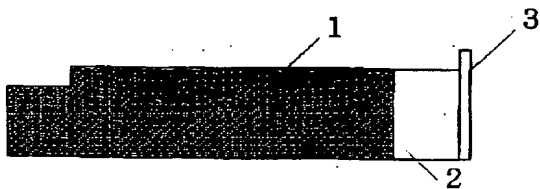
【図5】



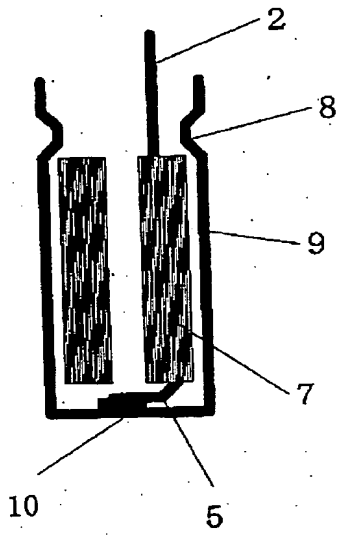
【図11】



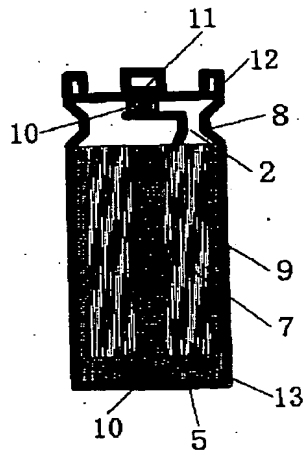
【図10】



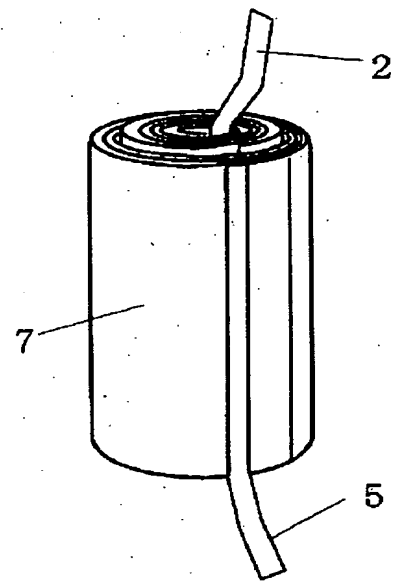
【図8】



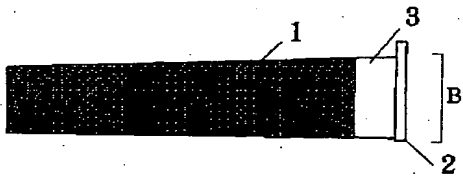
【図9】



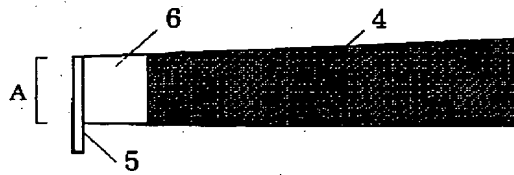
【図12】



【図13】



【図14】



【図15】

